

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09204932 A

(43) Date of publication of application: 05.08.97

(51) Int. Cl.

H01M 10/40

(21) Application number: 08011191

(22) Date of filing: 25.01.96

(71) Applicant: FUJITSU LTD

(72) Inventor: TSUTSUMI MASAMI  
HORIUCHI HIROSHI  
WATANABE ISAO  
MIYASHITA TSUTOMU

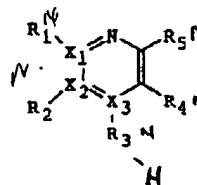
## (54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57) Abstract:

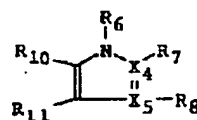
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a satisfactory charge and discharge efficiency while holding a high voltage and a high energy density by forming an electrolyte for lithium secondary battery of an electrolyte, an organic solvent and an additive, and forming the additive of a compound selected from specified compositions.

**SOLUTION:** This electrolyte for lithium secondary battery is formed of an electrolyte, an organic solvent, and an additive. The additive is formed of at least one compound selected from formulae I, II, III. In formulae I-III,  $X_1$ - $X_5$  each represent nitrogen atom or carbon atom, and  $R_1$ - $R_{17}$ , which are the same or different, each represent hydrogen atom, a lower alkyl group having 1-3 carbon atoms, a phenyl group or a hydroxyl group.  $R_1$  and  $R_2$ , and  $R_4$  and  $R_5$  may form benzene rings together with the carbon atoms to which they are bonded when each of them is a lower alkyl group having 1-3 carbon atoms.

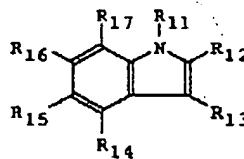
COPYRIGHT: (C)1997,JPO



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-204932

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-11191

(22) 出願日 平成8年(1996)1月25日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 堀 正己

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72) 発明者 堀内 博志

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

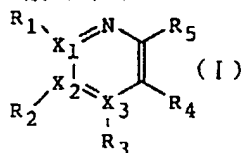
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池

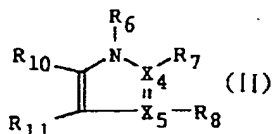
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、良好な充放電効率が得られるリチウム二次電池用電解液を提供することを課題とする。

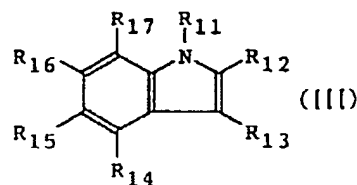
【解決手段】 電解質、有機溶媒及び添加剤とからなり、該添加剤が一般式 (I)



一般式 (II)



一般式 (III)

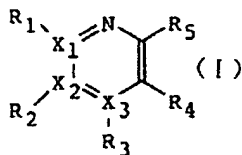


(上記一般式 (I) ~ (III) 中、X<sub>1</sub> ~ X<sub>5</sub> は窒素原子又は炭素原子であり、R<sub>1</sub> ~ R<sub>17</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基であり、また R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> 並びに R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> はそれぞれ炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基のとき、これらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよい) から選択された少なくとも 1 種の化合物からなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質、有機溶媒及び添加剤とからなり、該添加剤が一般式 (I)

## 【化 1】

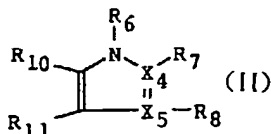


(式中、X<sub>1</sub> ~ X<sub>3</sub> は窒素原子又は炭素原子であり、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基、フェニル基又は水

酸基であり、また R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> 並びに R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> はそれぞれ炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基のとき、これらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよい

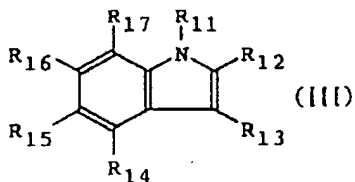
(但し、X<sub>1</sub> ~ X<sub>3</sub> のいずれかが窒素原子のとき、それに対応する R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> は存在しない)、一般式 (II)

## 【化 2】



(式中、X<sub>4</sub> 及び X<sub>5</sub> は、どちらか一方が窒素原子、他方が炭素原子であり、R<sub>6</sub> ~ R<sub>10</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基である (但し、X<sub>4</sub> 及び X<sub>5</sub> のいずれかが窒素原子のとき、それに対応する R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は存在しない) ) 及び一般式 (III)

## 【化 3】



(式中、R<sub>11</sub> ~ R<sub>17</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 3 の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基である) から選択された少なくとも 1 種の化合物又はその塩からなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

【請求項 2】 添加剤が、ピラジン、キノキサリン、インドール、ルチジン、ピラゾール、フェナジン、フトラジン、ピリダジン、ピリミジンから少なくとも 1 種選択された化合物からなる請求項 1 のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 3】 添加剤が、固体の場合 0.01 重量% ~ 飽和量添加され、液体の場合 0.01 ~ 5.0 体積% 添加される請求項 1 又は 2 のリチウム二次電池用電解液。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 いずれかに記載のリチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、良好な充放電効率を提供するためのリチウム二次電池用電解液及びそれを使用したリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、リチウムを負極活物質とした一次電池は、高電圧 (3 ~ 4 V) と高エネルギー密度を有するという点で注目され、実用化されている。しかしながら、今後パソコン、ワープロ、携帯電話等をポータブル化させるために、リチウム二次電池が注目されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、リチウムは高い反応性を有するため、リチウムを負極活物質としたリチウム二次電池は寿命が短いという欠点があった。この原因はよく判っていないが、次のようなことによると考えられる。すなわち、リチウムの析出は電流効率 100% 近くで行われる。そのため負極にした際、一部導電性の低い膜 (不導体膜) が生成すると考えられる。

【0004】次に、極性が変わり、析出したリチウムが溶出するが、この際不導体膜は溶出しにくい或いは溶出しない。そのため溶出しうるリチウムが減少していき、二次電池に寿命がくることとなる。上記不導体膜は、析出時に、活性なリチウムイオンと電解液の反応で生成することが原因であると考えられる。また、不導体膜は、電流を印加せず、リチウムが電解液と単に接触しているだけでも生成するといわれている。

【0005】また、析出時の欠点としては、析出するリチウムが樹枝状 (いわゆるデントライト) 或いは粉末状になり、この樹枝状或いは粉末状のリチウムが、電極と電解液との接触を悪くするか、電極外に出てしまうため、次の溶出の過程で使用できなくなることとも考えられる。このような現象により、リチウム二次電池は、繰り返し充放電が行われると、充放電回数を経る毎に劣化 (即ち、溶出するリチウムが減少) していき、充放電効率が悪くなるという欠点を有していた。

【0006】また、特開平 3 - 59963 号公報、特開昭 61 - 161673 号公報及び特開昭 60 - 79677 号公報には、電解液の添加剤としてピロール、チオフェン、アニリン等を使用したリチウム二次電池が記載されている。しかしながら、この公報によるリチウム二次電池は、得られる電圧が低く、更に充放電を繰り返した際の充放電効率も十分ではなかった。

【0007】そこで、本発明の発明者等は、高電圧および高エネルギー密度を保持しつつ、充放電を繰り返した際に良好な充放電効率を得ることができるリチウム二次電池について鋭意検討した結果、特定の添加剤 (含窒素芳香族複素環化合物) を電解液に加えることにより上記

## 3

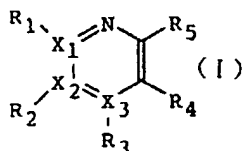
欠点を解決することができることを見だし本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、電解質、有機溶媒及び添加剤とからなり、該添加剤が一般式 (I)

【0009】

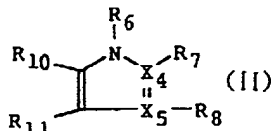
【化4】



【0010】(式中、X<sub>1</sub> ~ X<sub>3</sub> は窒素原子又は炭素原子であり、R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基であり、またR<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> 並びにR<sub>4</sub> 及びR<sub>5</sub> はそれぞれ炭素数1~3の低級アルキル基のとき、これらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよい(但し、X<sub>1</sub> ~ X<sub>3</sub> のいずれかが窒素原子のとき、それに対応するR<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> は存在しない)、一般式 (II)

【0011】

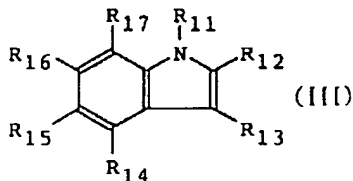
【化5】



【0012】(式中、X<sub>4</sub> 及びX<sub>5</sub> は、どちらか一方が窒素原子、他方が炭素原子であり、R<sub>6</sub> ~ R<sub>10</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基である(但し、X<sub>4</sub> 及びX<sub>5</sub> のいずれかが窒素原子のとき、それに対応するR<sub>7</sub> 及びR<sub>8</sub> は存在しない) 及び一般式 (III)

【0013】

【化6】



【0014】(式中、R<sub>11</sub> ~ R<sub>17</sub> は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~3の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基である) から選択された少なくとも1種の化合物又はその塩からなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液が提供される。更に、本発明によれば、上記リチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】上記一般式 (I) ~ (III) のR<sub>1</sub>

## 4

~ R<sub>17</sub> 中、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。また、炭素数1~3の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

【0016】更に、フェニル基は置換基を有していてもよく、その置換基としてはハロゲン原子、低級アルキル基等が挙げられる。更にまた、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> 並びにR<sub>4</sub> 及びR<sub>5</sub> はそれぞれ炭素数1~3の低級アルキル基のとき、これらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよい。

【0017】上記一般式 (I) ~ (III) の添加剤は、単独でも、組み合わせて使用してもよい。ここで、一般式 (I) の具体例としては、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、フェナジン、フトラジン、ルチジン、キノキサリン、それらの誘導体及び塩が挙げられる。また、一般式 (II) の具体例としては、ピラゾール、その誘導体及び塩が挙げられる。更に、一般式 (III) の具体例としては、インドール、その誘導体及び塩が挙げられる。上記具体例のうち、添加剤としてはピリミジン、ピラジン、ピリダジンが最も好ましい。

【0018】なお、一般式 (I) ~ (III) の誘導体を使用するのは、置換基を選択することにより誘導体の窒素原子の電子密度を任意に変化させて、リチウムイオンとの配位をより最適にするためである。上記添加剤は、リチウム二次電池用電解液中に、固体の場合0.01重量%~飽和量(好ましくは0.1~2.0重量%)添加され、液体の場合0.01~5.0体積%(好ましくは0.1~2.0体積%)添加される。ここで添加量が0.01重量%未満又は0.01体積%未満の場合、添加剤を加えることにより充放電効率を向上させるという本発明の効果が十分奏されないで好ましくない。一方、添加量が飽和量より多い又は5.0体積%より多い場合、添加剤が十分に溶解又は混合せず正常な充放電を行えない点で好ましくない。

【0019】次に、本発明に使用できる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に使用できるものであれば特に限定されない。例えば、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクロン、ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独でもよいが、組み合わせて使用してもよい。

【0020】また、本発明に使用できる電解質としては、電解液中でリチウムイオンを形成するものであれば特に限定されない。例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li、LiSbF<sub>6</sub> 等が挙げられる。これら

電解質は、単独でもよいが、組み合わせて使用してもよい。ここで、本発明のリチウム二次電池用電解液に使用される添加剤は、電解液中で以下のように作用すると考えられる。

【0021】すなわち、上記添加剤は、金属イオンに対して配位力が強いので、有機溶媒がリチウムイオンに配位するよりも強く配位し、リチウムとの配位錯体イオンとして存在していると考えられる。そのため、有機溶媒とリチウムから形成される不導体膜の生成を防止する作用を有すると考えられる。更に、この配位錯体イオンが析出するためには高い電圧が必要であり、樹枝状結晶として析出しにくいものと考えられる。また、上記添加剤及び／又は配位錯体イオンは、芳香環を有しているので、この芳香環の $\pi$ 電子によりリチウム表面に吸着され、リチウムと有機溶媒との反応による不導体膜の形成を防止し、均一なリチウムの溶出及び析出を可能にする作用を有していると考えられる。

【0022】次に本発明によれば、上記リチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなるリチウム二次電池が提供される。ここで本発明に使用できる正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤の混合物からなる。正極活物質としては、例えば、リチウムを含有するカルコゲン化合物等が挙げられ、より具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_3\text{O}_6$ 等が挙げられる。

【0023】導電剤としては、例えばアセチレンブラック、グラファイト、カーボン等が挙げられる。結着剤としては、例えばテフロン樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等が挙げられる。一方、本発明に使用できる負極には、リチウム及びその合金を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、リチウム・アルミニウム、リチウム・マグネシウム等が挙げられる。

【0024】また、正極及び負極は、必要に応じて、アルミニウム、銅等の金属からなる集電体上に形成されていてもよい。また、正極及び負極の間に、電解液を保持するため及び、正極と負極の短絡を防止するためにセパレーターを設けておいてもよい。セパレーターの材質は、電解液に溶かされず、加工が容易な絶縁物であれば、特に限定されない。より具体的には、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレン等が挙げられる。

【0025】本発明のリチウム二次電池の形状は、円筒型、角形、ボタン型、シート型等のいずれでもよい。本発明のリチウム二次電池は、上記の特性を有するリチウム二次電池用電解液を使用しているので、高電圧及び高エネルギー密度を保持し、充放電効率が良好であり、充放電可能なサイクル数が増加するという作用を有する。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例1及び比較例1

実施例1及び比較例1では、リチウム二次電池用電解液を図1に示したコイン型セルを用いて、リチウム二次電池の充放電特性を測定することにより評価した。図1に示したコイン型セルの測定条件等を下記する。

【0027】まず、コイン型セルの電池缶(1及び2)により形成される容器内には、容積比が1:2のエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)からなる有機溶媒に、電解質として $\text{LiPF}_6$ (六フルオロリン酸リチウム)を濃度1モル/リットルになるように溶解した $\text{LiPF}_6/\text{EC} \cdot \text{DMC}$ 電解液が入っている。

【0028】また、容器内には $\text{LiMn}_3\text{O}_6$ からなる正極活物質を含む正極3、リチウムからなる負極4及びガラス繊維濾紙からなる電解液保持材5、ポリプロピレン製セパレーター6が設置されている。更に、電池缶1と正極3間にはステンレスメッシュからなる集電体7が設置されている。また、負極4は集電体9の上に設置され、集電体9と電池缶2との間にはパネ8が介在している。ここで、負極4を構成するリチウムの厚さは70 $\mu\text{m}$ であり、直径は15mm $\phi$ である。一方、正極3には、30mgの $\text{LiMn}_3\text{O}_6$ (正極活物質)を使用し、正極3の直径は15mm $\phi$ である。

【0029】上記構成のコイン型セルを用いた充放電実験の条件を説明する。即ち、正極3と負極4との間に所定の電圧を印加して、 $\text{LiPF}_6/\text{EC} \cdot \text{DMC}$ 電解液中の正極3と負極4間に1.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で充電3.5V-放電2.0Vの充放電を行う。充放電時に、コイン型セルの電池容量を測定し、測定点をグラフにプロットし、初期の電池容量の80%に減少した回数を寿命とし、これをリチウム二次電池用電解液の評価の指標とする。

【0030】1モル/リットルの $\text{LiPF}_6/\text{EC} \cdot \text{DMC}$ 電解液を標準液とし、この標準液に、添加剤を添加しない場合(比較例1)、1.0重量%のピラジンを添加した場合(実施例1)について、充放電実験を行い、サイクル数と電池容量の関係を図2に示した。図中、●が実施例1、○が比較例1に対応する。更に、ピラジンの添加量を変えること以外は、上記と同様に寿命を測定した結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

7

添加量 (重量%)	サイクル数 (回)
0	17
0.01	20
0.1	28
0.5	30
1.0	36

【0032】図2及び表1から明らかなように、添加剤を加えない場合（比較例1）と、添加剤を加えた場合（実施例1）とを比較すると、ピラジンを添加した場合、充放電可能なサイクル数が増大し、コイン型セルの充放電特性を著しく向上させることができた。従って、ピラジン及びその誘導体を添加した非水電解液を用いることにより、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電効率の良好なリチウム二次電池を実現することができる。

#### 【0033】実施例2

添加剤として0.5体積%のピリミジンを添加した以外は、上記実施例1と同様にして充放電実験を行った。結

8

果を図3に示した。なお、図3には添加剤を加えない場合（比較例1と同じ）についてもプロットしている。図中、●が実施例2、○が比較例1に対応する。

【0034】図3から明らかなように、添加剤を加えない場合（比較例1）と、添加剤を加えた場合（実施例2）とを比較すると、ピリミジンを添加した場合、充放電可能なサイクル数が増大し、コイン型セルの充放電特性を著しく向上させることができた。従って、ピリミジン及びその誘導体を添加した非水電解液を用いることにより、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電効率の良好なリチウム二次電池を実現することができる。

#### 【0035】実施例3～9

添加剤として、キノキサリン（実施例3）、インドール（実施例4）、2,3-ールチジン（実施例5）、N-メチルピラゾール（実施例6）、フェナジン（実施例7）、フタラジン（実施例8）、ピリダジン（実施例9）を使用し、それぞれ2点の異なる添加量について充放電実験を行うこと以外は、実施例1と同様にして充放電実験を行った。結果を表2に示す。

#### 【0036】

#### 【表2】

添加剤	添加量	サイクル数 (回)
キナザリン (実施例 3)	0.1 重量%	26
	1.0 重量%	18
インドール (実施例 4)	0.1 重量%	19
	1.0 重量%	27
2,3-キナジン (実施例 5)	0.5 体積%	27
	5.0 体積%	37
N-メチルピリゾール (実施例 6)	0.5 体積%	27
	5.0 体積%	33
フェナジン (実施例 7)	0.1 重量%	23
	1.0 重量%	18
フラジン (実施例 8)	0.1 重量%	34
	1.0 重量%	19
ピリジン (実施例 9)	0.5 体積%	23
	5.0 体積%	18

【0037】表 2 から判るように、添加剤を加えない場合と比較して、飛躍的な充放電特性の向上が見られた。従って、本発明の含窒素芳香族複素環化合物からなる添加剤を添加した非水電解液を用いることにより、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電効率の良好なリチウム二次電池を実現することができる。

#### 比較例 2

添加剤として、ピロールを使用すること以外は実施例 1 と同様にして充放電実験を行ったが、充放電特性を十分向上させることはできなかった。

#### 【0038】

【発明の効果】一般式 (I) ~ (III) の特定の含窒素芳香族複素環化合物をリチウム二次電池用電解液の添加剤とする本発明により、充放電可能なサイクル数が増大し、二次電池の充放電特性を著しく向上させることができる。更に、本発明のリチウム二次電池用電解液を使用すれば、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ充放

電特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例に使用したコイン型セルの概略断面図である。

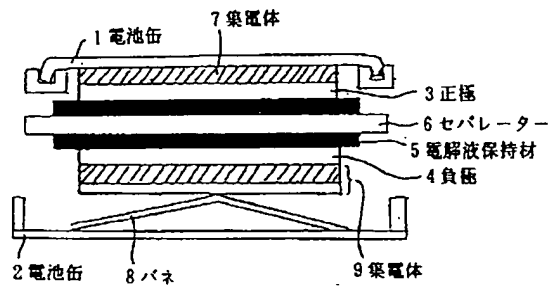
【図 2】実施例 1 及び比較例 1 のサイクル数と電池容量の関係を示すグラフである。

【図 3】実施例 2 及び比較例 1 のサイクル数と電池容量の関係を示すグラフである。

#### 40 【符号の説明】

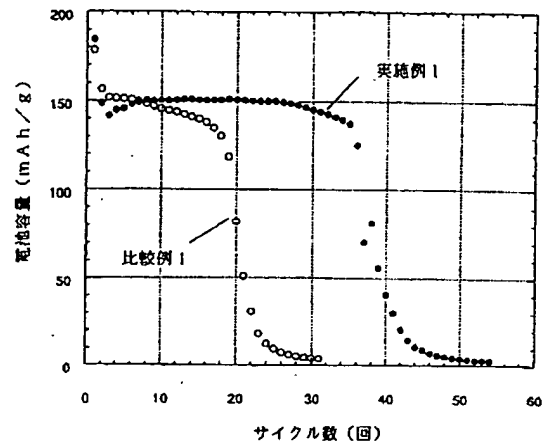
- 1、2 電池缶
- 3 正極
- 4 負極
- 5 電解液保持材
- 6 セパレーター
- 7、9 集電体
- 8 パネ

【図1】



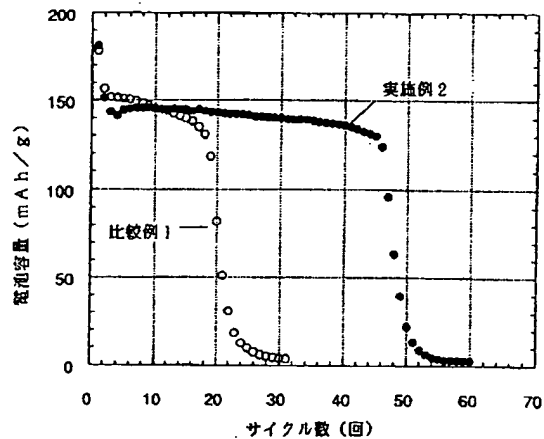
コイン型セルの概略断面図である。

【図2】



実施例 1 及び比較例 1 のサイクル数と電池容量の関係を示すグラフである。

【図3】



実施例 2 及び比較例 1 のサイクル数と電池容量の関係を示すグラフである。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 勲  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 宮下 勉  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内